

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-033181

(43)Date of publication of application : 03.02.1989

(51)Int.Cl. C09K 3/10
F02F 11/00
F16J 15/12

(21)Application number : 62-187750

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1987

(72)Inventor : YAMAOKA SHUSUKE
KOBAYASHI YOSHINAO
SUGA YUKISATO

(54) GASKET FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title gasket excellent in a restoring force after compression, gasket properties and sealing property, by forming a specified coating layer on at least either surface of a (non)metallic sheet.

CONSTITUTION: An interlaminar expanded graphite (a) of a specific volume of 10W300cc/g is obtained by treating graphite with a strong oxidizing agent and a halogen compound to form an intercalating compound, quickly heating this compound to produce a decomposition gas, and expanding the gaps between the graphite layers by this gas pressure. A coating material (B) is obtained by mixing 20W60wt.% component (a) with 40W80wt.% binder (b) comprising a synthetic resin such as a phenolic resin, an epoxy resin, an acrylic resin, a silicone resin or a fluorocarbon resin or a fluororubber. At least either surface of a metallic sheet comprising iron, copper (alloy), Al(alloy) or stainless steel or a nonmetallic sheet (A) comprising asbestos, ceramics, paper, aramid fiber, a synthetic fiber, a synthetic resin, graphite or rubber is coated with component B by coating, printing, soaking, spraying or the like to form a coating layer on the sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-33181

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月3日

C 09 K 3/10

Q-2115-4H

F 02 F 11/00

R-2115-4H

F 16 J 15/12

B-7312-3G

N-7312-3G

A-7526-3J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 内燃機関用ガスケット

⑯ 特 願 昭62-187750

⑰ 出 願 昭62(1987)7月29日

⑱ 発 明 者 山 岡 秀 典 神奈川県小田原市連正寺470-197

⑲ 発 明 者 小 林 義 尚 東京都立川市若葉町1-18-18

⑳ 発 明 者 菅 来 里 神奈川県川崎市中原区井田1010

㉑ 出 願 人 日本カーボン株式会社 東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 伊東 哲也 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

内燃機関用ガスケット

2. 特許請求の範囲

1. 金属シートまたは非金属シートの片面または両面に、比容積10～300 cc/gの膨張黒鉛20～60重量%およびバインダー40～80重量%を含む被覆材からなり10～300 μmの厚みを有する被覆層を形成したことを特徴とする内燃機関用ガスケット。

2. 前記バインダーが合成樹脂である特許請求の範囲第1項記載の内燃機関用ガスケット。

3. 前記合成樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂またはフッ素樹脂である特許請求の範囲第2項記載の内燃機関用ガスケット。

4. 前記バインダーがフッ素ゴムである特許請求の範囲第1項記載の内燃機関用ガスケット。

5. 前記金属シートが、鉄、銅、銅合金、アルミ

ニウム、アルミニウム合金またはステンレスからなる特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の内燃機関用ガスケット。

6. 前記非金属シートが、アスベスト、セラミックス、紙、アラミド繊維、合成樹脂、黒鉛もしくはゴムまたはこれらの複合材である特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の内燃機関用ガスケット。

7. 前記被覆層が、前記被覆材を前記金属シートまたは非金属シートに塗布、印刷、浸漬あるいは吹き付けによって被覆した後、硬化させて得られるものである特許請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の内燃機関用ガスケット。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、内燃機関用ガスケットに関し、詳しくは膨張黒鉛と合成樹脂等のバインダーを所定量含みかつ所定の厚さを有する被覆層を設けることにより、圧縮後の復元力が高く、摩擦係数、応力緩和率等のガスケット特性が良好で、その結果シ

ール性が著しく改善された内燃機関用ガスケットに関する。

〔従来技術およびその問題点〕

従来この種の内燃機関用ガスケットとしては、金属シートを複数枚重ねてなるスチールタイプガスケット、スチールタイプガスケットにゴムや合成樹脂を被覆してなるガスケット、アスベストからなるアスベスト系ガスケット、膨張黒鉛をシート状にした可撓性黒鉛シート等が知られている。

しかしながら、スチールタイプガスケット等の金属系ガスケットにおいては、圧縮後の復元率が低いので、シール性を向上させるためにビート立てと称する加工を施し、この加工部分でシールに必要な復元力を得ている。しかし、このビートは長時間の使用によりへたってくるので、信頼性にかけるという欠点がある。また金属系ガスケットは、複数枚のシートから構成されるので製造工程が煩雑であり、高価となる欠点がある。

また、ゴムや合成樹脂のみからなる被覆材は、相手材の凹凸を補填する役目しか有しておらず、

らなるガスケットも提案されており、良好なシール性が得られているが、耐熱性、価格の面で未だ不十分である。

本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、金属ガスケットの欠点を膨張黒鉛シート材の長所で補完し、圧縮後の復元力が高く、摩擦係数、応力緩和率等のガスケット特性が良好で、優れたシール性を有する内燃機関用ガスケットを塗布またはプリント印刷のように簡便な工程を用いることにより従来の膨張黒鉛を使用したガスケットより安価に提供することを目的とする。

〔問題点を解決する手段〕

上記目的を達成するために本発明は、金属シートまたは非金属シートの片面または両面に、比容積 $10 \sim 300 \text{ cc/g}$ の膨張黒鉛 $20 \sim 80$ 重量%およびバインダー $40 \sim 80$ 重量%を含む被覆材からなり $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚みを有する被覆層を形成したことを特徴とする。

本発明において用いられる被覆材は、比容積 10

耐熱性が低くエンジンの高負荷、高温化に対応できず、満足できるシール性は得られない。

一方、特公昭第53-44917号公報には、テフロンが添加された可撓性黒鉛シート剤が開示されており、ガスケット材として使用した場合、優れた特性を有するものである。しかしながら、かかるガスケットに使用するシート材はシート状であるゆえ必然的に少なくとも 0.3 mm 、通常は 0.4 mm 以上の厚みがあるものとなり、価格面で安価なものを提供することが困難である。また特公昭第57-25383号公報には、膨張黒鉛より成形したシートを金属の片面あるいは両面に接着した耐蝕性、不浸透性にすぐれた炭素-金属複合材料が開示されているが、内燃機関用のガスケットとして使用するものではない。さらに、実公昭第62-24029号公報には、鉛メッキを被覆層とするシリンダヘッドガスケットが開示されているが、やはりこのガスケットも圧縮後の復元力が小さいのでシール性が良くない。

最近、新素材であるアラミド繊維と合成樹脂か

$\sim 300 \text{ cc/g}$ の膨張黒鉛 $20 \sim 80$ 重量%および合成樹脂等のバインダー $40 \sim 80$ 重量%を含むものである。

本発明でいう膨張黒鉛とは、黒鉛の層構造においてC軸方向に10倍以上膨張してなる黒鉛をいい、次のようにして得られる。すなわち、天然黒鉛、熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛等の黒鉛を、濃硫酸、濃硝酸、濃硝酸と塩素酸カリウム、濃硫酸と硝酸カリウムまたは過マンガン酸カリウム等の強酸化剤、臭素あるいは塩化アルミニウム等のハロゲン化合物で処理することにより層間化合物を形成し、この層間化合物の形成せられた黒鉛粒子を急激に加熱、例えば 1000°C 以上の高温に $1 \sim 10$ 秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子を得る。この場合前処理および熱処理の処理方法を調整して $10 \sim 300 \text{ cc/g}$ の比容積（ $10 \sim 300$ 倍に膨張）を有する膨張黒鉛を得ることができる。

本発明において用いられる膨張黒鉛は、比容積が $10 \sim 300 \text{ cc/g}$ であることが必要である。比容

積が10cc/g未満のものは圧縮復元率が低くガスケット材には不向きである。このような膨張黒鉛は、被覆材中に、20～60重量%、好ましくは30～50重量%配合される。20重量%未満では復元力が不十分であり、60重量%を超えるとバインダー中への均一分散が不十分となる。

本発明においては、被覆材中に上記膨張黒鉛の他に合成樹脂、フッ素ゴム等のバインダーが配合される。本発明において用いられる合成樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂例えばポリテトラフルオロエチレン（テフロン；商品名、E. I. デュボン社製）等が挙げられる。このようなバインダーは、上記と同様の理由で被覆材中に、40～80重量%、好ましくは50～70重量%配合される。

上記した被覆材は、金属シートまたは非金属シートの片面または両面に被覆される。ここでいう金属シートまたは非金属シートは、ガスケットの主材料となるシートである。本発明においては、金属シートとして、鉄、ステンレス、銅、銅合

金、アルミニウム、アルミニウム合金等からなるシートが挙げられ、非金属シートとして、アスベスト、セラミックス、紙、アラミド繊維、合成樹脂、黒鉛、ゴムの単独またはこれらの複合材等からなるシートが挙げられる。

上記した被覆材は、上記金属シートまたは非金属シートの片面または両面に、塗布、スクリーン印刷等の印刷、浸漬あるいは吹付けによって被覆した後、硬化させて得られる。本発明においては、上記被覆材を必ずしも上記シートの全表面に被覆する必要はなく、シールの必要な部分、例えばボア間部、オイル穴部となる部分に局部的に被覆しても良い。被覆層は、10～300 μ mの厚みを有する。

上記のようにして得られる本発明のガスケットは、圧縮後の復元率が高く、摩擦係数、応力緩和率等のガスケット特性が良好で、耐油性等の基本特性も良好であり、内燃機関用ガスケットとして好適に用いられる。

[実施例および比較例]

以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

比容積200cc/gの膨張黒鉛35重量%およびテフロン（商品名、E. I. デュボン社製、組成；ポリテトラフルオロエチレン）65重量%を混合し、浸漬により厚さ0.25mmのステンレス（SUS-304）からなる金属シートの両面に塗布し、硬化させ、厚さ50 μ mの被覆層（両面）を形成した。

得られたガスケットについて、外觀、接着性、圧縮・復元率、耐油性、応力緩和率および摩擦係数について試験した。その結果を第2表に示す。

実施例 2～6

第1表に示すバインダーを混合して被覆材とした以外は、実施例1と同様にしてガスケットを作成し、実施例1と同様にして試験した。その結果を第2表に示す。

比較例 1～3

第1表に示す材料のみを被覆材とした以外は、

実施例1と同様にしてガスケットを作成し、実施例1と同様にして試験した。その結果を第2表に示す。

第 1 表

実施例 No.	被覆材のバインダー (比較例 2, 3 については被覆材)	被覆層の厚さ (片面: μm)
実施例 1	テフロン	10
実施例 2	フェノール I	50
実施例 3	フェノール II	100
実施例 4	フェノール II	200
実施例 5	シリコーン樹脂	300
実施例 6	シリコーン樹脂	500
比較例 1	(被覆せず)	0
比較例 2	アスベスト	50
比較例 3	鉛メッキ	50

試験方法および評価方法

(1) 外 観

得られたガスケット(試料)の外観を目視で観察し、外観が良好なものを“○”、少し膨れの見られるものを“△”、膨れが激しいものを“X”として評価した。

(2) 接着性

ナイフで被覆層に傷をつけて剥取り、接着力が強いものを“○”、比較的強いものを“△”、弱いものを“X”として評価した。

(3) 圧縮・復元率

A S T M F 36 方法 A に準拠して試験した。

(4) 耐油性

試料を、J I S No. 3 として規定される試験油に浸漬した後、試料の厚さ増加率、重量増加率および圧縮・復元率を求めた。

(5) 応力緩和率

A S T M F 36 方法 B に準拠し、雰囲気温度を 150 に設定して試験を行なった。

(6) 摩擦係数

オートグラフで引抜き力を測定し、最大静止摩擦係数を求めた。締付チャックは、研磨紙 # 1000

第 2 表

実施例 比較例 No.	特性	被覆層の厚さ	(1) 外 観	(2) 接着性	(3) 圧縮特性 圧縮・復元率	(4) 耐油性 厚さ・重量増加率 圧縮・復元率	(5) 応力緩和率	(6) 摩擦係数
実施例 1	10	○	○	○	○	○△	○	○
実施例 2	50	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	100	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	200	△	○	○	○	○	○	○
実施例 5	300	○	△	○	○	△△	△	○
実施例 6	500	○	△	○	○	△△	△	○
比較例 1	0	○	○	○	×	○×	×	○
比較例 2	50	○	○	○	○	△△	△	△
比較例 3	50	○	○	○	×	○×	×	○

で研磨したものを用い、締付力 80 K g / cm^2 を適用した。

なお、(3) ~ (6) の試験においては、極めて良好なものを“◎”、良好なものを“○”、普通のものを“△”、不良のものを“X”として評価した。

試 験 結 果

第 2 表に示した結果から明らかなように、膨張黒鉛と合成樹脂からなる被覆層を有する実施例 1 ~ 6 のガスケットと、従来例に係る比較例 1 ~ 3 のガスケットとを比較すると、明らかに、圧縮・復元率、応力緩和率および摩擦係数において、本発明のガスケットの方が優れている。また本発明のガスケットは、耐油性等の内燃機関用ガスケットとしての基本特性にも優れていることが判る。

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、圧縮後の復元力が高く、摩擦係数、応力緩和率等のガスケット特性が良好で、優れたシール性を有する内燃機関用ガスケットを提供することができる。